

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C07F 5/06, C08F 10/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/06414 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Februar 1999 (11.02.99) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04628 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1998 (23.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 33 017.7 31. Juli 1997 (31.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHNEN, Hans [DE/DE]; Danziger Strasse 10, D-65527 Niedernhausen (DE). (74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & Co. KG, Patent- und Lizenzabteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (54) Title: COMPOUNDS CONTAINING BORON AND ALUMINIUM (54) Bezeichnung: BOR UND ALUMINIUM ENTHALTENDE VERBINDUNGEN. <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> $\left[\begin{array}{c} \text{R}^a \\ \\ \text{R}_2^1\text{B}-\text{X}-\text{Al}-\text{R}^b \end{array} \right]_k \quad (\text{A})$ </div> (57) Abstract <p>The invention relates to a chemical compound of formula (A) which can be used as a catalyst constituent for olefin polymerisation.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung der Formel (A). Die Verbindung kann als Katalysatorkomponente zur Olefinpolymerisation eingesetzt werden.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Beschreibung

BOR UND ALUMINIUM ENTHALTENDE VERBINDUNGEN

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung, die in Kombination mit einem Metallocen ein Katalysatorsystem bilden kann, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden kann. Hierbei kann auf die Verwendung von Aluminiumoxan wie Methylaluminiumoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet werden und dennoch hohe Katalysatoraktivität erzielt werden.

10 Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255 - 1283). MAO als bislang wirksamster Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt zu werden, was zu einem hohen Aluminiumanteil im Polymer führt. Die
15 Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

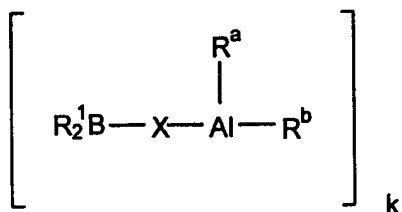
Die Synthese von „Kationen-ähnlichen“ Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Darin erfolgt die
20 Alkylabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels Tris(pentafluorophenyl)boran. In EP 427 697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Katalysatorsystem, bestehend aus einer neutralen Metallocenspezies (z. B. Cp_2ZrMe_2), einer Lewis-Säure (z. B. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) und
25 Aluminiumalkylen beansprucht. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form $\text{LMX}^+ \text{XA}^-$ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP 520 732 beansprucht.

Nachteile bekannter alternativer Co-Katalysatorsysteme sind ihre hohe
30 Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften und das Problem des „leaching“ bei der Trägerung der Katalysatorsysteme.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin eine chemische Verbindung zur Verfügung stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine neue chemische Verbindung, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser chemischen Verbindung. Ferner betrifft sie ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen und mindestens eine erfindungsgemäße chemische Verbindung als Co-Katalysator. Das Katalysatorsystem kann zudem zusätzlich weitere Organometallkomponente enthalten und auf einem Trägermaterial fixiert sein. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben.

Die Aufgabe wird gelöst, durch eine chemische Verbindung der Formel A,



A

worin R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl sind oder R^1 kann eine OSiR_3^3 -Gruppe sein, worin R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl sind oder R^1 kann eine $\text{CH}(\text{SiR}^4_3)_2$ -Gruppe sein, worin R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -

kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy,

C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein,

5 X ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, mit R gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl,

R^a und R^b können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, 10 C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, 15 C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind .

Außerdem können R^a und R^b eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel -X-BR₂¹ sein, worin X ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine 20 NR-Gruppe ist, mit R gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl, und R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin 25 R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine 30 CH(SiR⁴)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe

4

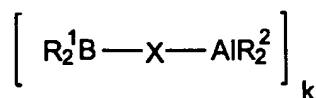
wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein,
und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 100.

5

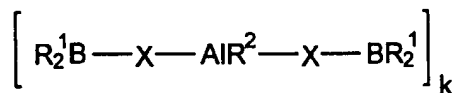
Die erfindungsgemäße Verbindung der Formel A kann durch Säure-Base Wechselwirkungen Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden, wobei k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 sein kann.

10

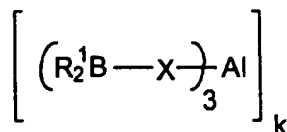
Bevorzugte chemische Verbindungen der Formel A entsprechen den allgemeinen Formeln I, II und III:



I



II



III

15

worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein
Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe

20

wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine CH(SiR⁴)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein.

R² sind gleich oder verschieden Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl oder R² kann eine OSiR³₃-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind.

X ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I - III können durch Säure-Base Wechselwirkungen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden, wobei k eine ganze Zahl von 1 bis 100 sein kann.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen I - III, in denen X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe ist.

R¹ ist bevorzugt ein borfreier C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C₆-C₃₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-

bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R¹ sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

Besonders bevorzugt sind die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl- und 4-Methyl-phenyl.

R² ist bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein borfreier C₁-C₄₀-

Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-,

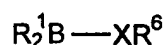
Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C₆-C₃₀-Arylgruppe wie Pentafluor-phenyl-, Heptachlornaphthyl-,

Heptafluornaphthyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R² sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- 4-Methyl-phenyl, oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

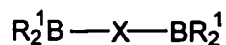
Besonders bevorzugt sind die Reste R² Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl- und 4-Methyl-phenyl, Methyl, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl- oder Propyl-.

k ist bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt 1, 2, 3 oder 4.

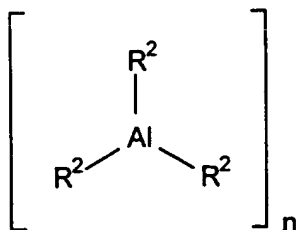
Verbindungen der Formel A sind erhältlich durch Umsetzung von Hydroxy-organo-borinen der Formel IV oder Diorganoborinsäureanhydriden der Formel V mit Organoaluminiumverbindungen der Formel VI,



IV



V



VI

worin R⁶ ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl sein kann und worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind, oder R¹ kann eine CH(SiR⁴₃)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind.

R¹ sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein borfreier C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₆-C₃₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R¹ sind

Reste wie Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

R^2 sind gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl oder R^2 kann eine $OSiR_3^3$ -Gruppe sein, worin R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sind.

R^2 ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein borfreier C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_1 - C_{30} -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_6 - C_{30} -Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlornaphthyl-, Heptafluornaphthyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R^2 sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

X ist gleich verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Aryl ist, und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10. Bevorzugt ist n gleich 1, 2, 3 oder 4. Bevorzugt sind Verbindungen in denen X ein Sauerstoff-Atom oder eine NH-Gruppe ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel IV und V sind:

Di(pentafluorphenyl)borinsäure
Di(phenyl)borinsäure

- Di(o-tolyl)borinsäure
Di(m-tolyl)borinsäure
Di(p-tolyl)borinsäure
Di(p-anisyl)borinsäure
5 Di(p-biphenyl)borinsäure
Di(p-chlorphenyl)borinsäure
Di(α -naphthyl)borinsäure
Di(ethyl)borinsäure
Di(butyl)borinsäure
10 Di(methyl)borinsäure
Di(isopropyl)borinsäure
Di(propyl)borinsäure
Di(isobutyl)borinsäure
Di(butyl)borinsäure
15 Di(vinyl)borinsäure
Dibis(trimethylsilyl)methylborinsäure
Di(p-fluor-phenyl)borinsäure
Di(p-brom-phenyl)borinsäure
Di(mesityl)borinsäure
20 Di(cyclohexyl)borinsäure
Tert-butyl-phenyl-borinsäure
Di(2-vinyl-phenyl)borinsäure
Methyl-phenyl-borinsäure
Ethyl-phenyl-borinsäure
25 1-Naphthyl-phenyl-borinsäure
Di(cyclopentyl)borinsäure
Di(ethyl)borinsäure-anhydrid
Di(propyl)borinsäure-anhydrid
Di(isiopropyl)borinsäure-anhydrid
30 Di(butyl)borinsäure-anhydrid
Di(isobutyl)borinsäure-anhydrid

- Di(sec-butyl)borinsäure-anhydrid
Di(allyl)borinsäure-anhydrid
Di(methyl)borinsäure-anhydrid
Di(phenyl)borinsäure-anhydrid
5 Di(pentafluorphenyl)borinsäure-anhydrid
Di(p-tolyl)borinsäure-anhydrid
Di(1-naphthyl)borinsäure-anhydrid
Di(mesityl)borinsäure-anhydrid
Di(methyl-phenyl)borinsäure-anhydrid
10 Di(3,5-bis-trifluormethyl-phenyl)borinsäure-anhydrid
Diphenylboranylamin
Dimethylboranylamin
Dibutylboranylamin
Diethylboranylamin
15 Ethylmethylboranylamin
Diisopropylboranylamin
Diisopropylboranylamin
Di-p-tolylboranylamin
Dimesitylboranylamin
20 Di-1-naphthylboranylamin
Aminodibis(trimethylsilyl)methylboran

Beispiele für Verbindungen der Formel VI sind:

- Trimethylaluminium
25 Triethylaluminium
Triisopropylaluminium
Trihexylaluminium
Trioctylaluminium
Tri-n-butylaluminium
30 Tri-n-propylaluminium
Triisoprenaluminium

Dimethylaluminiummonochlorid

Diethylaluminiummonochlorid

Diisobutylaluminiummonochlorid

Methylaluminiumsesquichlorid

5 Ethylaluminiumsesquichlorid

Dimethylaluminiumhydrid

Diethylaluminiumhydrid

Diisopropylaluminiumhydrid

Dimethylaluminium(trimethylsiloxid)

10 Dimethylaluminium(triethylsiloxid)

Phenylalan

Pentafluorphenylalan

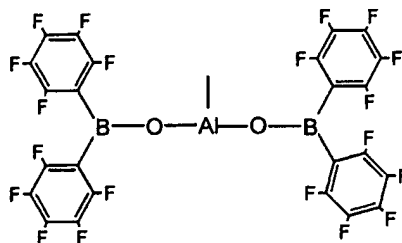
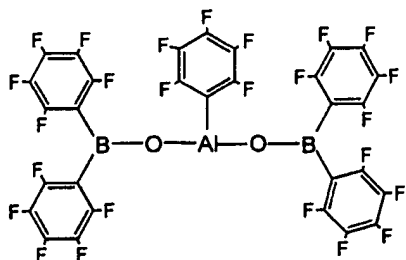
o-Tolylalan

15 Zur Herstellung der kokatalytisch wirkenden Organobor-aluminiumverbindung der Formel A können eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IV und V mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis, umgesetzt. Bevorzugt ist die Menge von 2 bis 6 Äquivalenten einer Verbindung der Formel IV oder V mit einem Äquivalent der Formel VI. Besonders
20 bevorzugt ist die Menge von 2 bis 2.5 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln IV und V mit einem Äquivalent der Formel VI.

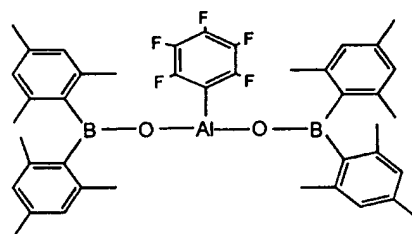
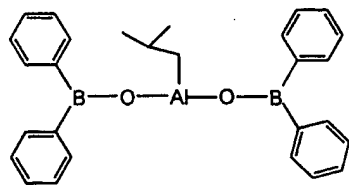
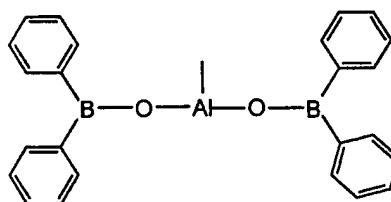
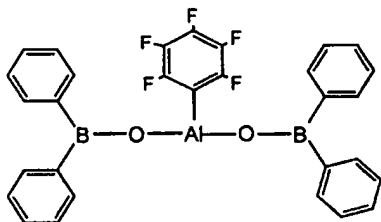
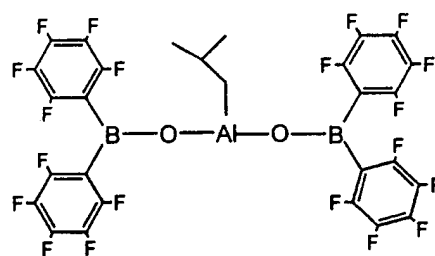
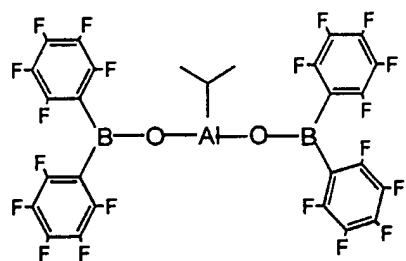
Die Umsetzung erfolgt in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether. Es können auch Lösemittelgemische eingesetzt werden. Die kokatalytisch wirkende

25 Organobor-aluminiumverbindungen der Formel A kann isoliert werden oder ohne Isolierung in Lösung weiter umgesetzt werden. Unter dem Begriff Lösung bzw. Lösemittel werden auch Suspensionen bzw. Suspensionsmittel verstanden, d. h. die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Edukte wie auch die erhaltenen Produkte können zum Teil oder vollständig gelöst sein oder auch zum Teil oder
30 vollständig suspendiert vorliegen.

Beispiele zur näheren Erläuterung für die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formel A sind:

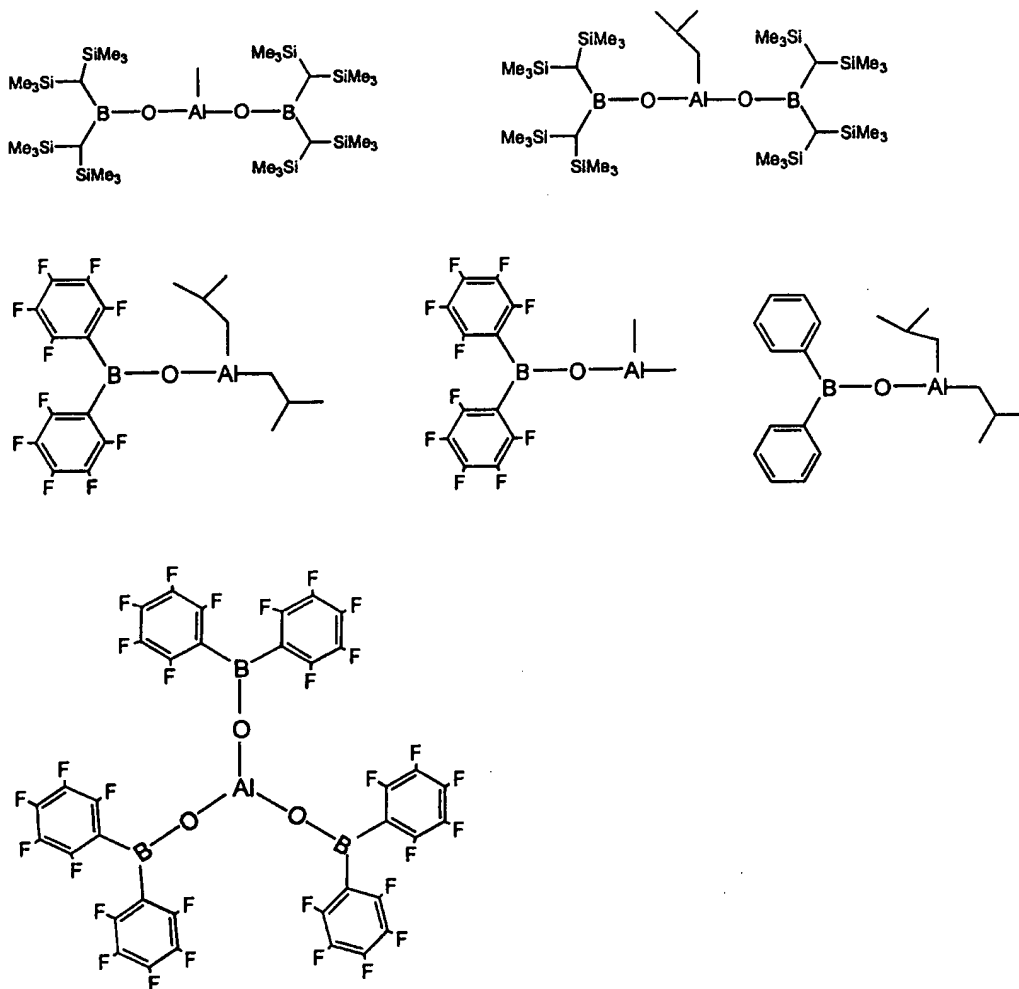


5



10

13



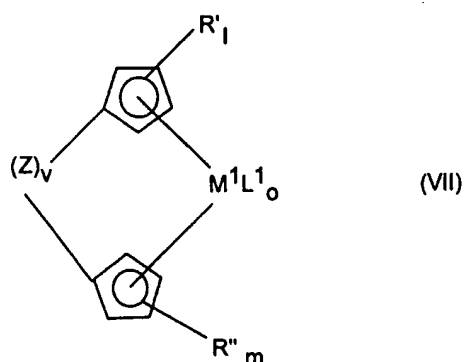
5

Die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formel A kann zusammen mit einer Übergangsmetallverbindung als Katalysatorsystem z. B. zur Olefinpolymerisation verwendet werden. Als Übergangsmetallverbindung werden Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z. B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe, die z.B in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

10

15

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel VII,



worin

- 10 M^1 ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,
- R' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^3 sind, worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl sind, oder R^1 sind eine C_1 - C_{30} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R' können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R' und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 20
- 25 R'' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^3 sind, worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -

Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₈-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R" sind eine C₁-C₃₀ - kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R" können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R" und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

- l gleich 5 für v = 0, und l gleich 4 für v = 1 ist,
- m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,
- L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom eine C₁-C₁₀ Alkyl-Gruppe, eine C₇-C₄₀ Arylalkyl-Gruppe, eine C₆-C₄₀ Arylgruppe, oder OR⁶, SR⁶, OSiR₃⁶, SiR₃⁶, PR₂⁶ oder NR₂⁶ bedeuten, worin R⁶ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
- o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
- Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M²R⁵R⁵, worin M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R⁵ und R⁵ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂. Z kann auch mit einem

oder mehreren Resten R' und/oder R" ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel VII,
5 insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide
Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der
Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder
2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-
C₂₀-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen
10 ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (VII) können als reine
racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch
Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung
15 verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid
15 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
30 dichlorozirkonium

- [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- 5 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
- 10 [4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
4-(η^5 -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 15 4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- 20 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
(Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan
(Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
(Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan
- 25 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan
Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium
- 30

- Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium
- 5 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium
- Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 25 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 30 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-methyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirk-
 oniumdimethyl
- 5 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 10 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
- 15 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
 dimethylzirkonium
 [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
 20 dimethylzirkonium
 [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-
 dimethylzirkonium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dimethyltitan
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
 25 dimethylzirkonium
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
 dimethylhafnium
 [4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
 dimethyltitan
- 30 4-(η^5 -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
 dimethyltitan

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
25 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl
Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl
5 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)
10 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)
Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid
15 Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-acenaphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
25
- Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A mit einer Metallocenverbindung, z. B. der Formel VII, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden. Hierzu kann optional noch zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI
30 in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis gegeben werden.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird bevorzugt ein Mol-Verhältnis Al : M¹ zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0.01 bis 100 000 eingesetzt. Bevorzugt wird dabei ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel VI in einem Mol-Verhältnis Al : M¹ von 0.01 bis 10000 zusätzlich zugegeben werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt.

Die Verbindungen können in jeder möglichen Reihenfolge miteinander in Kontakt gebracht werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine Organoübergangsmetallverbindung der Formel VII in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine Organobor-aluminiumverbindung der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach wird eine Verbindung der Formel VI in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Die einzelnen Komponenten können auch nacheinander, in einer beliebigen Reihenfolge, in den Polymerisationskessel eingegeben werden, oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV und V reagieren in einem Lösemittel mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI zu einer oder mehreren Verbindungen der Formeln A. Diese werden in den Polymerisationskessel eingegeben und anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI zudosiert.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können ungeträgert oder auch geträgert zur Polymerisation eingesetzt werden. Bevorzugt enthält der Träger

mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O , oder Li_2O , insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer
5 enthalten, z. B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

10 Der Träger kann eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 150 bis 500 m^2/g aufweisen. Die mittlere Partikelgröße des Trägers kann 1 bis 500 μm , bevorzugt 5 bis 350 μm , besonders bevorzugt 10 bis 200 μm betragen.

15 Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g , bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g . Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen
20 miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers kann irregulär oder sphärisch sein und kann durch mechanische, chemische oder thermische Nachbehandlung eingestellt werden. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

25 Das Trägermaterial kann zudem mit einer Verbindung der Formel VI vorbehandelt sein. Die Verbindung der Formel VI kann dabei dieselbe sein, welche zur Herstellung des Katalysatorsystems verwendet wird, kann aber auch davon verschieden sein. Außerdem kann das Trägermaterial auch mit anderen chemischen Verbindungen wie z. B. Trimethylchlorsilan, Tetrachlorsilan, Aminen wie Phenyldimethylamin,
30 Pyridin, Mercaptanen wie Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Benzylchlorid, Phenylmethylchlorid oder Tosylaten vorbehandelt sein.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann in jeder möglichen Kombination mit dem Träger in Kontakt gebracht werden.

Eine Variante ist, daß das Katalysatorsystem in Lösung hergestellt wird und anschließend mit dem Träger umgesetzt wird. Dazu wird eine

5 Organometallverbindung z.B. der Formel VII in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöster Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten
10 und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Organoaluminiumverbindung der Formel VI entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspensierter Form zu dem Träger. Auch hier liegt die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit
15 zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis Al : M' zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0.1 bis 1000, ganz
20 besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation
25 eingesetzt werden.

Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^a-CH=CH-R^b$ polymerisiert, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren C_3-C_{20} -1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren C_4-C_{20} -Dienen, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

5 Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend
10 wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

15 Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet.

20 Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

25 Vor Zugabe des Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße geträgerte chemische Verbindung, und mindestens eine Übergangsmetallverbindung (wie ein Metallocen) kann zusätzlich eine andere Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des
30 Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener

Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M-Verhältnis klein gewählt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

Die Herstellung der Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (R. D. Chambers et al., J. Chem. Soc., 1965, 3933) und der Bis(phenyl)borinsäure (G. E. Coates, J. G. Livingstone, J. Chem. Soc. 1961, 4909) erfolgte nach Literaturvorschriften.

1. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenylboryl)]methylalan

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei - 40 °C werden zu dieser Lösung 6.92 Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei - 40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenylboryl)methylalan in Toluol.

2. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenylboryl)]methylalan

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei - 40 °C werden zu dieser Lösung 3.32 Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml

Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei - 40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1 M bezogen auf Al) von Bis(phenylboroxy)methylalan in Toluol.

5
3. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenylboroxy)]isopropylalan

10 ml Triisopropylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei - 40 °C werden zu dieser Lösung 6.92 g Bis(pentafluorphenyl)-borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei - 40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0.1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenylboroxy)-triisopropylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

15
4. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenylboroxy)]isopropylalan

10 ml Triisopropylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei - 40 °C werden zu dieser Lösung 3.32 g Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei - 40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0.1 M bezogen auf Al) von Bis(phenylboroxy)triisopropylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

25
5. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems

Zu einer Lösung von 53 mg (90 µmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl in 10.75 ml Toluol werden 9 ml der im Beispiel 1 hergestellten Stammlösung an Co-Katalysator zugegeben. Anschließend werden 0.25 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol) zugespritzt und danach wird 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 0.5 ml der hergestellten Stammlösung eingesetzt.

6. Beispiel: Polymerisation

Ein 300 ml Polymerisationsautoklav (Parr 4560) wird unter Argonatmosphäre mit 150 ml Heptan befüllt. Anschließend werden 1.1 ml TIBA (20% ig) zudosiert und 20
5 Minuten bei 20 °C gerührt. Danach wird der Reaktor auf 50 °C aufgeheizt und 0.5 ml der unter Beispiel 5 hergestellten Katalysatorlösung werden eingespritzt. Anschließend wird ein Ethylendruck von 10 bar aufgepreßt und es wird eine Stunde bei gleichbleibenden Ethylendruck polymerisiert. Es resultieren 10.6 g Polyethylen-Pulver. Die Katalysatoraktivität betrug 8.08 kg PE/g Metallocen x h.

7. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems

Zu einer Lösung von 100 mg (0,229 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)-zirkoniumdimehtyl in 25 ml Toluol und 22.9 ml der im Beispiel 1 hergestellten
15 Stammlösung an Co-Katalysator werden portionsweise 10 g SiO₂ (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 600 °C im Argonstrom) zugegeben. Man läßt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und entfernt dann das Lösemittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 1 g des geträgerten Katalysators in 30 ml Exxol resuspendiert.

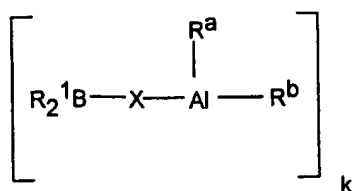
8. Beispiel: Polymerisation

Parallel dazu wird ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann
25 wurden 0.5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Exxol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C aufgeheizt (4 °C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60 °C
30 gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren

1,7 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 174 kg PP/g Metallocen x h.

Patentansprüche:

1. Chemische Verbindung der Formel A



A

5

10

15

20

25

worin R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl sind oder R^1 kann eine OSiR_3^3 -Gruppe sein, worin R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl sind oder R^1 kann eine $\text{CH}(\text{SiR}^4_3)_2$ -Gruppe sein, worin R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl sein, X ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR -Gruppe, mit R gleich Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Aryl, R^a und R^b können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl,

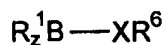
C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind,

außerdem können R^a und R^b eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel -X-BR₁¹ sein, worin X ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe ist, mit R gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl, und R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl,

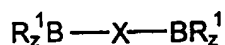
C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie

C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine CH(SiR₄)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein, und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 100.

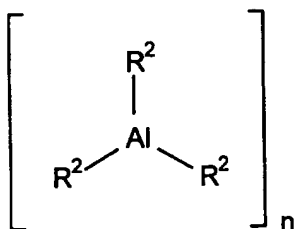
2. Verfahren zur Herstellung einer chemischen Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1, worin mindestens eine Verbindung der Formel IV oder V mit einer Verbindung der Formel VI umgesetzt wird



IV



V



VI

- 5 worin R^6 ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl sein kann und worin R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sind oder R^1 kann eine $OSiR_3^3$ -Gruppe sein, worin R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sind, oder R^1 kann eine $CH(SiR^4_3)_2$ -Gruppe sein, worin R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sind,
- 10
15
20

- R¹ sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein borfreier C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₆-C₃₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R¹ sind Reste wie Phenyl-, Biphenyl-, Naphtyl-, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl,
- R² sind gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl oder R² kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind,
- R² ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein borfreier C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₆-C₃₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R² sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl,
- X ist gleich verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine

C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Aryl ist,
und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

3. Katalysatorsystem, enthaltend

- a) mindestens eine chemische Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1 und
b) mindestens eine Übergangsmetallverbindung.

4. Katalysatorsystem erhältlich durch Kontaktieren

- a) mindestens einer chemischen Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1
und
b) mindestens einer Übergangsmetallverbindung.

5. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 3 oder 4 zusätzlich enthaltend einen
Träger.

6. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart eines
Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5.

7. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der
Ansprüche 3 bis 5 zur Olefinpolymerisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. International Application No

PCT/EP 98/04628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07F5/06 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15 June 1994 see the whole document --- | 1-7 |
| X | WO 95 14024 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 26 May 1995 see the whole document --- -/-- | 1-7 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 1998

Date of mailing of the international search report

08/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/04628

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 15, 11 April 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 132039, SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Preparation of boron-aluminum oxides" XP002084605 see abstract see page X & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.) | 1 |
| X | SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyborane with trialkylaluminum" J. ORGANOMET. CHEM. (1985), 284(1), 1-4 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1985, XP002084603 see the whole document | 1 |
| X | ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminum and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CHBEAM; ISSN: 0009-2940, 1984, XP002084604 see the whole document | 1 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 14, 7 April 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 186532, NAKANAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition distributions" XP002084606 see abstract & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN) | 1-7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04628

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 601830 A | 15-06-1994 | JP 6172438 A | 21-06-1994 |
| | | JP 6172439 A | 21-06-1994 |
| | | US 5449650 A | 12-09-1995 |
| | | US 5648440 A | 15-07-1997 |
| <hr/> | | | |
| WO 9514024 A | 26-05-1995 | NONE | |
| <hr/> | | | |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04628

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07F5/06 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ³ | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| X | EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15. Juni 1994 siehe das ganze Dokument --- | 1-7 |
| X | WO 95 14024 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 26. Mai 1995 siehe das ganze Dokument --- | 1-7 |
| | -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

³ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 15, 11. April 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 132039, SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Preparation of boron-aluminum oxides" XP002084605 siehe Zusammenfassung siehe Seite X & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.) --- | 1 |
| X | SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyborane with trialkylaluminum" J. ORGANOMET. CHEM. (1985), 284(1), 1-4 CODEN: JORCAI;ISSN: 0022-328X,1985, XP002084603 siehe das ganze Dokument --- | 1 |
| X | ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminum and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CHBEAM;ISSN: 0009-2940,1984, XP002084604 siehe das ganze Dokument --- | 1 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 14, 7. April 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 186532, NAKANAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition distributions" XP002084606 siehe Zusammenfassung & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN) ----- | 1-7 |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04628

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 601830 A | 15-06-1994 | JP 6172438 A | 21-06-1994 |
| | | JP 6172439 A | 21-06-1994 |
| | | US 5449650 A | 12-09-1995 |
| | | US 5648440 A | 15-07-1997 |
| WO 9514024 A | 26-05-1995 | KEINE | |